

УДК 543.423

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И АНАЛИЗ СЛОЕВ С ПОМОЩЬЮ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

П.Шапон
Фирма «HORIBA Jobin Yvon»
91165 Longjumeau Cedex, France
patrick.chapon@jobinyvon.fr

Поступила в редакцию 25 апреля 2007 г.

Во многих приложениях спектрального анализа требуется определять общий и поверхностный элементный состав образца. Для покрытия на стали или анодированного алюминия, т.е. материалов автомобильной, авиастроительной или электронной промышленности, элементный состав поверхности определяет такие важные характеристики, как внешний вид, коррозионную устойчивость, адгезию, проводимость и т.п., в то время как валовый состав – прочность и долговечность изделия.

Уникальная техника оптической эмиссионной спектрометрии высокочастотного тлеющего разряда делает возможным быстрое, недорогое и высокочувствительное определение практически всех элементов (включая газы) в любых твердых материалах, включая металлы, сплавы, полупроводники, полимерные покрытия, стекла и др.

Метод официально признан ИСО, а приборы внесены в официальный реестр средств измерения РФ. В данной статье представлены методики анализа различных материалов, а также описаны новейшие усовершенствования метода.

Ключевые слова: высокочастотный тлеющий разряд, спектроскопия, общий анализ, анализ слоев

Патрик Шапон – менеджер отдела эмиссионного спектрального анализа фирмы «HORIBA Jobin Yvon»

Введение

Оптическая спектроскопия высокочастотного тлеющего разряда (RF-GD-OES) – метод, основанный на контролируемом распылении атомов с поверхности образца под воздействием ионов аргона, бомбардирующих площадь диаметром несколько миллиметров (обычно 4 мм; рис. 1). Распыленные атомы, возбуждаясь в аргонной плазме, испускают характеристическое излучение, которое суммируется, собирается и измеряется оптическим эмиссионным спектрометром. Таким образом обеспечивается получение информации о химическом составе (рис. 2) распыляемого образца [1].

Работа с RF-GD-OES проста. Образец прижимается снаружи источника возбуждения спектров («лампы», рис. 3) к уплотнительному кольцу. Создается вакуум. Тлеющий разряд не требует

создания ультравысокого вакуума и работа проводится обычно в токе газа высокой чистоты (аргон) при среднем давлении около 5 Торр (6,7 мбар).

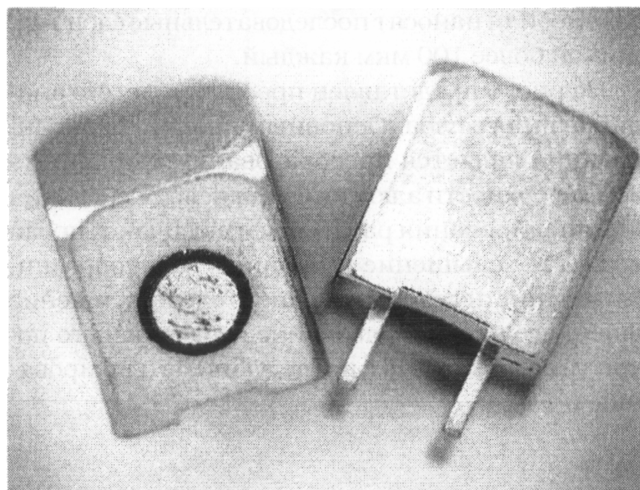


Рис.1. Образец из латуни, плакированный NiP, с золотым покрытием. Послойный анализ проводили в кратере диаметром 4 мм (представлено фирмой EMPA, Швейцария)

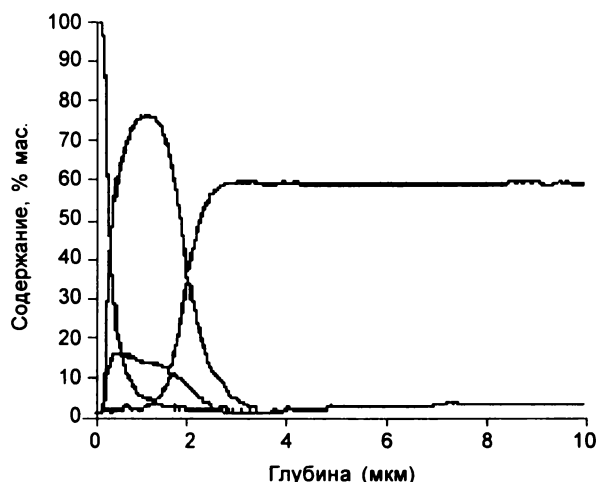


Рис.2. Профиль распределения элементов по слоям в образце из латуни, плакированной NiP, с золотым покрытием

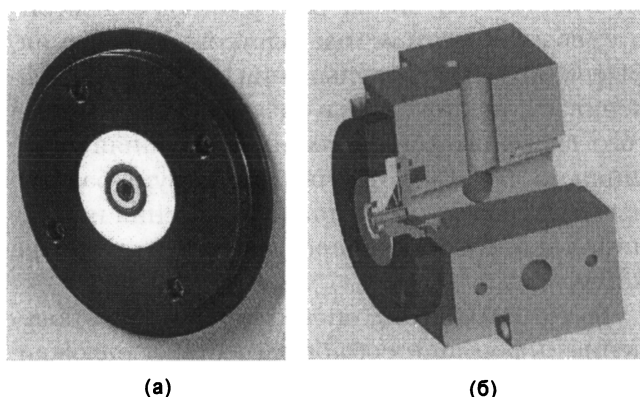


Рис.3. Внешний вид (а) и схематический разрез (б) лампы

Образец служит управляемым электродом, на который подается высокочастотная мощность, в то время как противоположным — заземленным электродом — служит медная трубка. Создавае-

мая плазма локализована внутри медной трубки и ее излучение направляется в оптический спектрометр.

Скорость распыления очень высока (в диапазоне от 10 нм/с до нескольких мкм в минуту), но так как скорость обработки оптических сигналов еще выше, то возможен анализ всех элементов (включая O, N, H, Cl, F) в тонких и толстых слоях.

Простой способ подключения и интенсивное распыление позволяют быстро анализировать самые различные образцы в реальном времени с целью изучения важных параметров быстропротекающих процессов. В качестве примера (рис.4) приведены графики распределения элементов, полученные менее, чем за 5 минут.

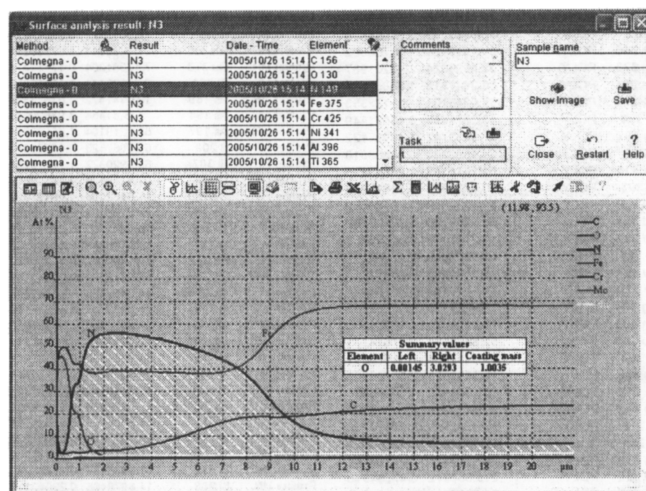


Рис.4. Термическая обработка стали (предоставлено фирмой Colmegna SA, Италия)

Использование источника высокочастотного возбуждения позволяет анализировать непроводящие покрытия, такие как анодированный слой на алюминии или проводящие слои на непроводящем покрытии (окрашенные кузова автомобилей) и т.д. Источник может быть также использован в импульсном режиме для минимизации теплового воздействия на чувствительные образцы (полимерные материалы и т. п.).

Падающие частицы (ионы и быстрые нейтральные атомы аргона) низкой энергии (менее 50 эВ) бомбардируют поверхность под широким углом падения, обеспечивая однородное распыление без деформации поверхностных слоев. Это свойство также используется для подготовки образцов для наблюдения под микроскопом.

Общий анализ

Преимущества тлеющего разряда (GDS) как спектроскопического источника зависят от рас-

смаатриваемых методов. Так, для прямого анализа твердых образцов, GDS сравним с рентгеновскими методами и искровым эмиссионным анализом для проводящих материалов.

В то же время тлеющий разряд характеризуется меньшими матричными эффектами и низкими пределами обнаружения. Пример – прямой анализ серого чугуна, который невозможен в искре.

Анализ драгоценных металлов также является иллюстрацией достоинств RF GD соединенного с оптической системой высокого разрешения (рис. 5).

Matrix: Platinum				Au			
RSD = 1 %				RSD = 1 %			
Element	Spektrometer	BEC (ppm)	DL (3s) (ppm)	Spektrometer	Element	BEC (ppm)	DL (3s) (ppm)
Au 268	POLY	111,461116	3,34383347	Profilier HR	Ag 338	5,02688731	0,11594957
Ag 338	POLY	13,5535255	0,4080577	Profilier HR	Pt 266	198,879724	4,55083595
Pd 340	POLY	18,5787796	0,55730339	Profilier HR	Pd 340	6,59298902	0,09659173
Ir 322	POLY	85,9981753	2,57094526	Profilier HR	Ir 322	18,0015722	0,29024134
Rh 366	POLY	390,019734	11,700592	Profilier HR	Rh 366	124,95344	3,67519214
Ru 373	POLY	37,4006624	1,12201987	Profilier HR	Ru 373	7,17381304	0,17158474
Os 291	POLY	56,2841815	1,68852544	Profilier HR	Al 394	6,77539141	0,15155856
Re 346	POLY	37,0745101	1,1122353	Profilier HR	As 189	103,141472	3,03613538
Al 394	POLY	13,3571497	0,40071449	Profilier HR	As 194	136,81458	3,98620681
As 197	POLY	49,9953742	1,49088122	Profilier HR	As 197	67,0219104	1,76569874
B 209	POLY	28,1893393	0,84568018	Profilier HR	B 209	6,30067523	0,07755941
Be 313	POLY	8,21014549	0,24630436	Profilier HR	Bi 307	65,9920372	1,72274738
Bi 307	POLY	50,8728087	1,52617826	Profilier HR	Ca 397	81,4218454	0,34532609
Cd 229	POLY	394,362862	11,8308859	Profilier HR	Cd 229	11,8862038	0,09491397
Cd 361	POLY	90,8009106	2,72402732	Profilier HR	Co 367	22,2268041	0,55278057
Co 367	POLY	18,2778865	0,54833659	Profilier HR	Cr 358	10,4882789	0,28100209
Cr 358	POLY	5,69837249	0,17098117	Profilier HR	Cu 327	8,06706269	0,11703735
Cu 327	POLY	7,93925912	0,23817777	Profilier HR	Fe 372	7,41807767	0,16235622
Fe 372	POLY	11,7028105	0,35108431	Profilier HR	Ge 294	9,81644331	0,23842557
Mg 384	POLY	34,24123	1,0272369	Profilier HR	Ge 275	44,0462428	0,8749806
Mn 403	POLY	130,900621	3,92701863	Profilier HR	In 304	24,3569744	0,48641149
Mo 380	POLY	5,88472382	0,17654171	Profilier HR	Mg 384	21,5052762	0,50785046
Ni 352	POLY	10,8412184	0,31923649	Profilier HR	Mn 403	57,0342555	1,66715519
Pb 406	POLY	18,3636029	0,55090809	Profilier HR	Mo 380	11,1784387	0,32508461
Sb 231	POLY	151,864563	4,54993689	Profilier HR	Ni 352	3,89969148	0,06300449
Se 196	POLY	20,0104229	0,60031290	Profilier HR	Pb 406	47,7199481	1,13904201
Si 212	POLY	57,4592431	1,72377729	Profilier HR	Sb 207	215,277428	0,23024856
Si 288	POLY	6,32101968	0,18963059	Profilier HR	Sb 231	54,8304148	0,36521759
Sn 318	POLY	242,722414	7,28167241	Profilier HR	Se 196	25,7013423	0,89851825
Sn 326	POLY	215,864972	6,47594916	Profilier HR	Se 204	31,776599	0,31527059
Te 226	POLY	24,0687706	0,72206312	Profilier HR	Si 212	37,6833497	0,27863255
Ti 369	POLY	68,0318947	2,04095684	Profilier HR	Si 288	14,8979408	0,22042115
W 401	POLY	31,2873317	0,93861985	Profilier HR	Sn 318	62,9977461	1,42318882
Zn 214	POLY	8,84413915	0,25832417	Profilier HR	Te 226	24,110736	0,20686196
Zn 335	POLY	12,897327	0,38691981	Profilier HR	Ti 369	7,90158039	0,20495014
Zr 339	POLY	20,8477061	0,62543118	Profilier HR	W 401	23,9130435	0,56580317
				Profilier HR	Zn 214	23,062764	0,34754678
				Profilier HR	Zr 339	11,207971	0,24884395

Рис.5. Протокол результатов валового анализа Pt и Au. Пределы обнаружения лежат в диапазоне от 100 ppb до 1 ppm

Прибор Profilier HR представляет собой уникальное сочетание 1-метрового полихроматора (разрешение 12 пм) с 1-метровым монохроматором (разрешение 6 пм) и позволяет находить решения для самых сложных приложений.

Другим интересным вариантом общего анализа порошков представляется соединением генератора дуги со стандартным прибором RF-GD-OES (служащим в данном случае в качестве детектора кратковременных сигналов).

Наконец режим измерения Image с помощью сканирующего монохроматора предоставляет возможность регистрировать с наивысшим возможным оптическим разрешением полный эмиссионный спектр образца и, таким образом, идентифицировать неизвестные элементы или проводить сравнение с эталонами.

Толстые слои

Большинство применяемых на практике покрытий не являются тонкими. Так, например, на автомобили наносят последовательные слои толщиной более 100 мкм каждый.

На рис. 6 представлен профиль толстого анодированного слоя. Основным процессом анодирования является преобразование металлической поверхности алюминия в окислы. Основания для анодирования различны и включают, прежде всего, повышение устойчивости к коррозии, улучшение адгезии красочного слоя, улучшение внешнего вида, образование изолирующего покрытия, подготовка к последующему плакированию и т.д.

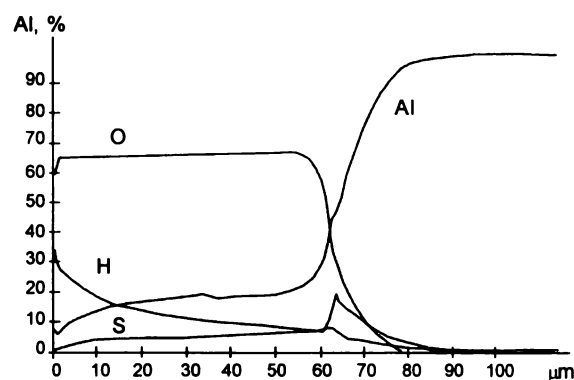


Рис.6. Пример экспресс-анализа анодированного покрытия (>60 мкм) на алюминии

Толщина слоя оксидов составляла около 60 мкм и распыление шло 20 мин. Первый график показывает качественную информацию (интенсивности в условных единицах в зависимости от времени распыления), тогда как второй график – количественную (атомные концентрации в зависимости от глубины). Этот рисунок иллюстрирует возможности метода быстрого распыления. Высокая скорость распыления RF-GD-OES обеспечивает анализ слоев в разумное время. Более того, двойная откачка лампы (внутренняя и внешняя части анода откачиваются двумя различными насосами) уменьшает отложения на границах кратера и позволяет достигать глубины в 200 мкм.

Метод RF-GD-OES способен обеспечить получение информации об общем составе подложки, распределение элементов по глубине покрытия, а также возможные загрязнения в промежуточных слоях.

Тонкие слои

Специальный выпуск журнала Surface and Interface Analysis [2], посвященный методу GD-

OES, отразил интерес промышленности к анализу тонких пленок (<100 нм). С этого момента число приложений метода существенно выросло, так как большее число исследователей успешно освоило метод [3].

Рис. 7 иллюстрирует преимущества RF GD при

анализе покрытий на полимерных видеодисках

На образцах имелось по 107 слоев толщиной 20 нм каждый. Несмотря на то, что разрешение падает с глубиной из-за переноса материала и атомного смешивания, оно все-таки остается великолепным.

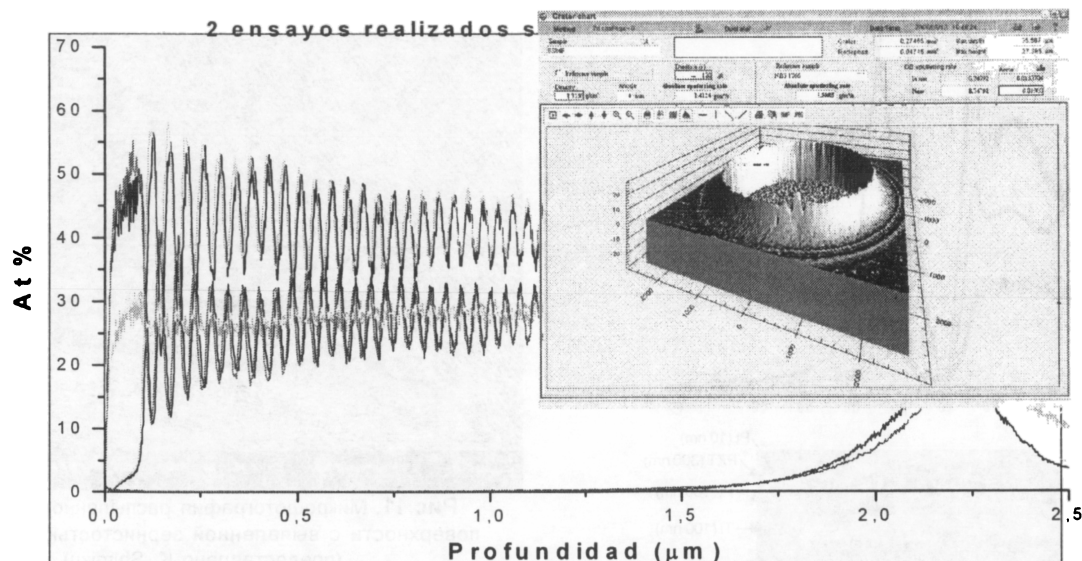


Рис.7. Покрытие на ПВД. 107 слоев CrN/TiN по 20 нм каждый, нанесенных с помощью магнетрона. Наложение двух последовательных измерений. (Предоставлено фирмой AIN, Испания)

Другой пример, показанный на рис.8, это электрополированный алюминий, анодированный в растворе кислоты с нанесенным нанометровым слоем хрома на дно пор.

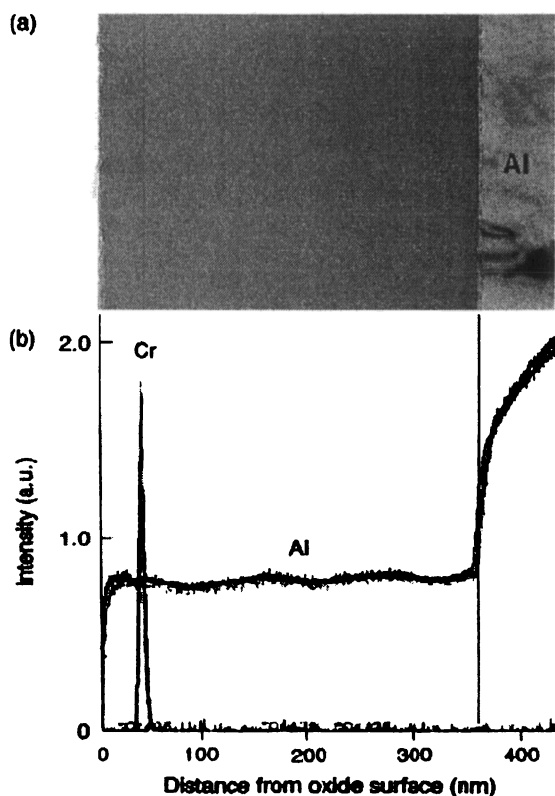


Рис.8. Иллюстрация воспроизводимости анализа

Анализ RF GD сравнивали с методом масс-спектропии вторичных ионов (SIMS) для образца этого типа и эквивалентные результаты были получены за секунды в отличие от часов для SIMS [4].

Воспроизводимость измерений является ключевым фактором для получения достоверных результатов. На рис. 8, а показана микрофотография участка поверхности образца (дельта слой хрома выделен темным), а на рис. 8, б – пять последовательных измерений.

Импульсный режим измерения

Высокочастотный источник может работать в импульсном режиме. Импульсный режим дает возможность поддерживать высокую мгновенную мощность в течение некоторого короткого периода времени (обычно 1 мс). Этот режим работы (рис. 9) можно рекомендовать для хрупких и чувствительных к нагреванию материалов – таких как PZT (цирконат-титанат свинца) [5]. Импульсный режим позволяет также снизить скорость распыления при сохранении приемлемой чувствительности.

Подготовка образцов для микроскопии

RF-GD позволяет за короткое время (несколько секунд) выравнивать поверхности и помогает удалять поверхностные загрязнения.

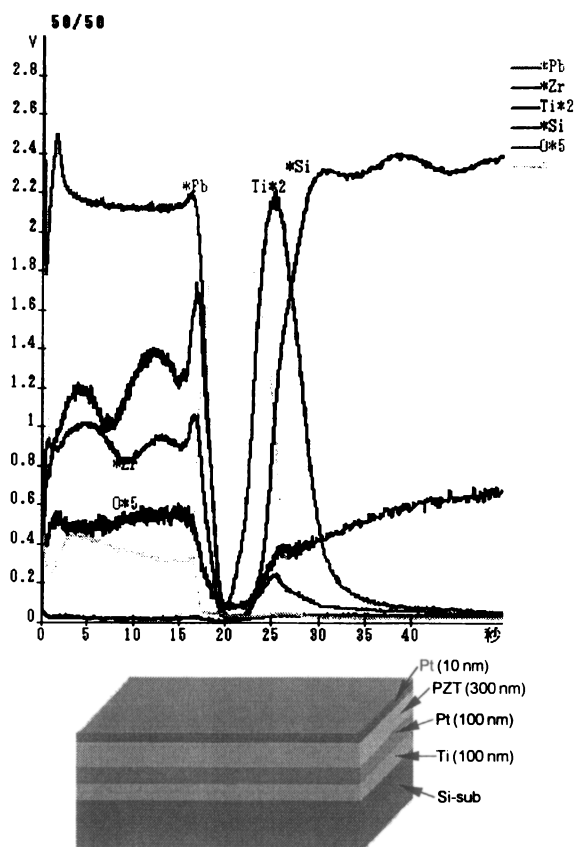


Рис.9. Многослойный образец на основе теплочувствительного PZT покрытия, проанализированный в импульсном режиме (предоставлено T. Nakamura HORIBA Japan)

На рис. 10 показан образец стали, зеркально отполированной и подверженной распылению. Внутри кратера видна структура материала, что получено без химического травления. Избирательное распыление, как правило, являющееся недостатком, здесь превращено в преимущество для выявления структуры материала.

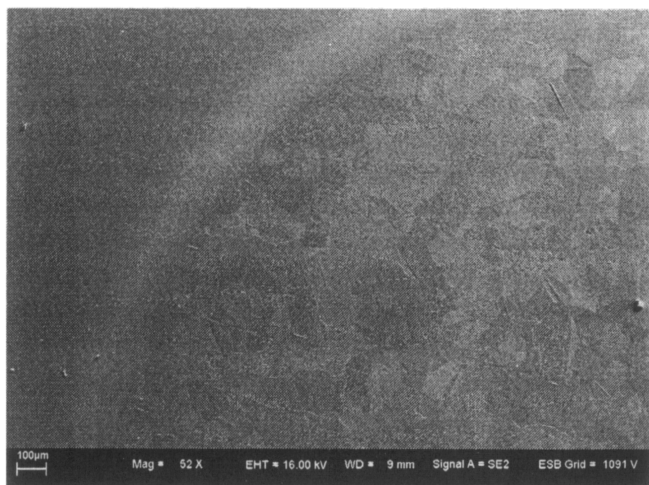


Рис.10. Полированный образец нержавеющей стали с кратером RF-GD (предоставлено K. Shimizu)

Плазма RF-GD характеризуется очень высокой плотностью заряженных частиц, отсюда – эффективность распыления. Но, так как эти частицы обладают низкой энергией (около 50 эВ), то повреждения поверхности минимальны, как показано ниже (рис. 11).

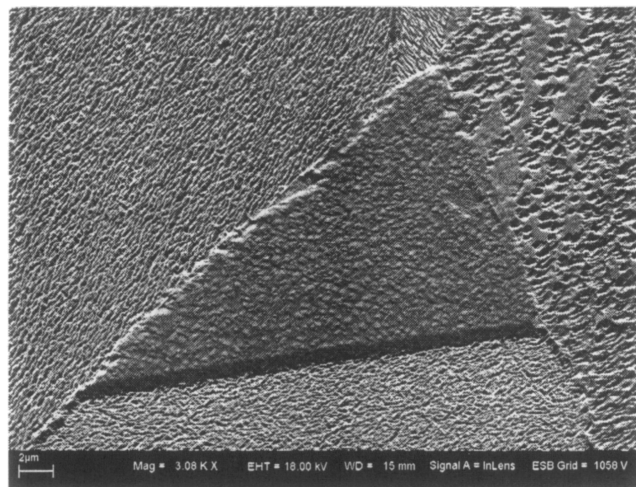


Рис.11. Микрофотография распыленного участка поверхности с выявленной зернистостью структуры (предоставлено K. Shimizu)

Ультратонкие пленки

Первый результат анализа однородного слоя, полученный Шимидзу и Пейлингом, был представлен в 2003 г. на конференции ECASIA (не опубликовано): одноатомный слой цинка был нанесен на подложку из электрополированного никеля высокой чистоты.

С тех пор работы по ультратонким пленкам были распространены на адсорбированные слои, например анализ монослоя мочевины на меди, иллюстрирующий разрешение по глубине на атомном уровне [6] по меньшей мере на поверхности образцов.

На рис.12, 13 представлен аналогичный пример с силаном на оксиде алюминия.

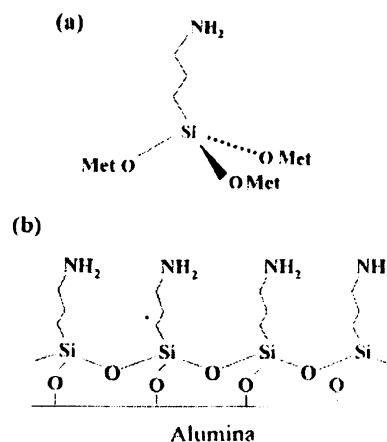


Рис.12. Структура и ориентация монослоя силана.

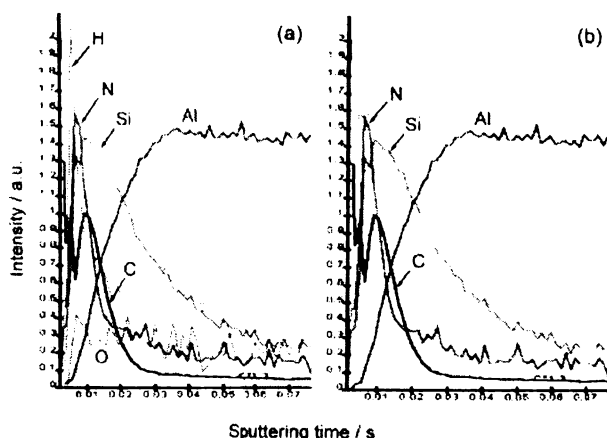


Рис.13. Картина распределения элементов в слое силана, полученная с помощью RF-GD-OES хорошо коррелирует со структурой образца

Обработка данных

Возможность регистрации оптических сигналов с высокой частотой позволяет применять полезную обработку сигналов. А.В. Аграфениным («Найтек инструмента», Россия) предложено усовершенствование метода послойного анализа с использованием цифрового сглаживания на базе вейвлетов (см. статью в данном журнале).

Вейвлеты – относительно новый метод компрессии сигнала и удаления шумов, он используется в частности в формате jpeg2. По сравнению с классическими методами сглаживания он хо-

рошо сохраняет детальную структуру профиля по глубине, что необходимо при анализе нанометровых слоев, и, в то же время, эффективно подавляет различные шумы (рис. 14).

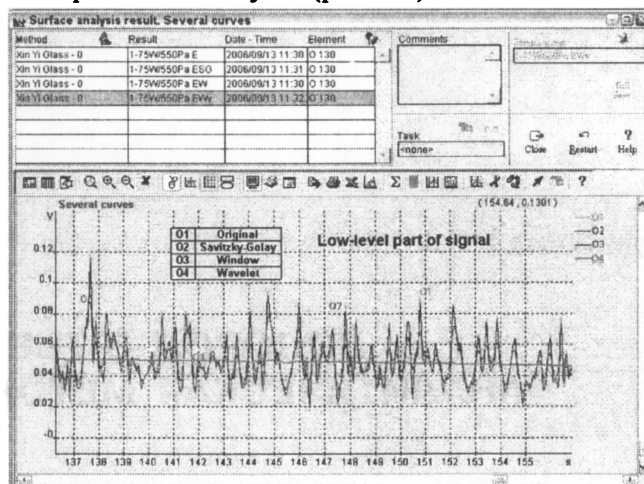


Рис.14. Сравнение различных методов сглаживания шума

Выводы

Простота, гибкость метода RF-GD-OES и его точность (в терминах разрешения по глубине, воспроизводимости и чувствительности) делают его незаменимым для контроля и мониторинга в производстве, а также необходимым дополнением других лабораторных методов исследования поверхности материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nelis T., Payling R. Practical guide to glow discharge optical emission spectrometry. RSC, 2004. 212 p.
2. Surface and Interface Analysis. 2003. V. 35, № 7. Special issue.
3. Winchester M. Radio-frequency glow discharge-spectrometry: a critical review / M.Winchester, R.Payling // Spectrochim. Acta. Part B. 2004. V. 59. P. 607-666.
4. Shimizu K. Impact of RF-GD-OES in practical surface analysis / K.Shimizu, H.Habazaki, P.Skelton, G.E.Thompson // Spectrochim. Acta. Part B. 2003. V. 58. P. 1573-1583.
5. Schwaller P. Rapid depth profiling of lead zirconate titanate (PZT) thin films by pulsed glow-discharge optical emission spectroscopy / P.Schwaller, M.Aeberhard, T.Nelis, A.Fischer, R.Thapliyal, J.Michler // Surface and Interface Analysis. 2006. V. 38, № 4. P. 757-760.
6. Shimizu K. In-depth profile analysis of thin films deposited on non-conducting glasses by radiofrequency glow-discharge-optical emission spectrometry / K.Shimizu, R.Payling, H.Habazaki, P.Skelton, G.E.Thompson // J. Anal. Atom. Spectrom. 2004. V. 19. P. 1-5.

* * * * *

BULK AND DEPTH PROFILE ANALYSIS USING RADIOFREQUENCY GLOW DISCHARGE - OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY

P.Chapon

For many applications, it is essential to know the chemical composition of a material both at the surface and in the bulk. Whether the application is coated steels or anodized aluminium, e.g. for car bodies or airplanes, or plated materials, e.g. for electronic components manufacture, the surface composition determines many important parameters such as appearance, corrosion resistance, adhesion, conductivity, etc, while the bulk composition is important for the stability and long life of the product.

Only one technique, Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (RF-GD-OES) can provide both the surface and bulk composition, quickly, cheaply, and with high sensitivity to all elements (including the gaseous elements), for almost all solid materials, including metals, metal alloy coatings, semiconductors, polymer coatings, glass, etc.

The technique is recognised by ISO and the instrumentation has received the Gosstandard allowing its spread in Russia. Applications of RF-GD-OES for bulk and depth profile analysis of diverse materials are presented in this article and the most recent updates of the technique are described.

Keywords: radiofrequency glow discharge, spectroscopy, bulk analysis, layers analysis